



Valorização do resíduo de cinza leve para síntese de geopolímeros submetidos a altas temperaturas

Eduarda Amandio Teixeira (1), Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin (2), Prof. M.^a Daiane dos Santos da Silva Godinho (3)

UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

(1) eduarda-amandio@hotmail.com, (2) amb@unesc.net, (3) dss@unesc.net

Resumo: A utilização de materiais cimentícios suplementares álcali ativados tem se mostrado como uma alternativa economicamente viável e que muito contribui para a minimização do impacto ambiental. Dentre esses materiais destacam-se os geopolímeros, materiais que quando em solução alcalina endurecem devido à polimerização. O uso de resíduos para a produção de novos materiais favorece a retirada do passivo do meio ambiente e minimiza a extração de matéria-prima da natureza. A partir desse contexto, esta pesquisa objetivou a valorização de resíduos de cinza leve, para a obtenção de geopolímeros. O resíduo utilizado no estudo foi caracterizado por análise granulométrica e mineralógica, e após, foram produzidas as pastas por meio de mistura física. Em sequência, estas foram mantidas em estufa a 40°C por 28 dias para o processo de cura. Posteriormente à cura, parte das formulações foi submetida à temperatura de 900°C para avaliar o comportamento dos materiais sintetizados frente a altas temperaturas. Os resultados da resistência mecânica das formulações revelaram que teores excessivos de hidróxido de sódio aceleraram o processo de geopolymerização e prejudicaram o ganho de resistência, indicaram também que as formulações submetidas ao aumento da temperatura tiveram significativas reduções em suas resistências, resultado da temperatura a que foram expostas não ter sido suficiente para a completa reorganização estrutural dos aluminossilicatos. A análise mineralógica mostrou um material cristalino e evidenciou a presença de picos e regiões características dos geopolímeros, quanto às formulações submetidas ao incremento da temperatura, estas mantiveram suas fases, porém mais dispersas e menos intensas. Nos espectros de FTIR foram identificadas as ligações Si-O-T características da formação geopolimérica em todas as formulações, já nos submetidos ao incremento da temperatura ocorreram pequenas diferenças entre as bandas e intensidades, o que sugeriu que as cadeias moleculares mais fortes não foram afetadas. A análise microestrutural por imagem evidenciou uma satisfatória formação geopolimérica em geral. Após a análise dos resultados, constatou-se que é possível utilizar e valorizar o resíduo de cinza leve para a obtenção de geopolímeros.

Palavras-chave: geopolimérica; álcali ativados; incremento de temperatura.

Valorization of the fly ash residue for the synthesis of geopolymers subjected to high temperatures

Abstract: The use of activated alkali supplementary cementitious materials has proved to be an economically viable alternative and that greatly contributes to the minimization of environmental impact. Among these materials are the geopolymers, which when alkaline hardens due to polymerization. The use of waste to produce new materials favors the removal of the environment's liabilities and minimizes the extraction of raw materials from nature. From this context, this research aimed at the valorization of fly ash waste, in order to obtain geopolymers. The residue used in the study was characterized by granulometric and mineralogical analysis, after that, the pastes were produced by physical mixing. In sequence, these were kept in a greenhouse at 40 ° C for 28 days for the curing process. After curing, some of the formulations were submitted to temperature of 900 °C to evaluate the behavior of materials synthesized against high temperatures. The results of mechanical resistance of the formulations revealed that excessive levels of sodium hydroxide accelerated the geopolymerization process and impaired the resistance gain, moreover indicated that formulations submitted to temperature increase had significant reductions in their resistance, as a result of the temperature at which they were exposed were not sufficient for the complete structural reorganization the of aluminosilicates. The mineralogical analysis showed a crystalline material and evidenced the presence of peaks and regions characteristic of geopolymers, as the formulations submitted to temperature increase, these maintained their phases, but more dispersed and less intense. In FTIR spectra Si-O-T bonds were identified as characteristic of the geopolymer formation in all formulations, already submitted to increase of temperature small differences were observed between the bands and intensities, which suggested the strongest molecular chains were not affected. The microstructural analysis by image evidenced a satisfactory general geopolymer formation. After the analysis of the results, it was verified that it is possible to use and valorize the fly ash waste to obtain geopolymers.

Key-words: geopolymer; activated alkali; temperature increase.

Introdução

O geopolímero é definido, de acordo com Davidovits (2008), como polímero mineral ou inorgânico, considerando a geopolimerização como a síntese de reagentes. Pacheco-Torgal et al. (2015), mais recentemente, classificaram o material como polímero inorgânico formado a partir da reação de uma solução alcalina com aluminossilicatos, caracterizando o produto da reação como material ativado alcalinamente. A estabilização do material acontece por meio da geopolimerização, resultado de reações que promovem a mudança das matérias-primas associadas. A geopolimerização consiste na dissolução de sílica e alumina em meio alcalino,

onde ocorre a quebra das ligações originais da matéria-prima. Em seguida, forma-se então sua fase gel onde ocorre a reorganização e posteriormente a polimerização e o endurecimento do material (CESARI, 2015).

O geopolímero se assemelha ao cimento Portland Composto em suas características, porém os maiores benefícios da geopolimerização estão ligados aos meios econômicos e ambientais, devendo-se ao fato da associação de resíduos na produção deste cimento alternativo. Com o uso destes, são preservadas as fontes de produção de clínquer, e o consumo de energia e a emissão de dióxido de carbono são reduzidos (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005)

Dentre as vantagens dos geopolímeros conforme Zhang, Ahmari e Zhang (2011), destacam-se sua alta resistência à compressão, a ácidos, ao fogo, sua estabilidade térmica e de imobilização de materiais tóxicos e perigosos. A princípio o professor Joseph Davidovits em 1978 tinha como objetivo a formação de um polímero com capacidade de suportar elevadas temperaturas e ser resistente ao fogo (HARTMANN, 2016). De acordo com Novais et al. (2016), esta característica está entre os grandes atrativos comerciais dos geopolímeros, sua utilização como isolante térmico, devido a sua leveza e resistência ao fogo.

Com base em suas potencialidades, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas acerca dos geopolímeros. Moukannaa et al. (2018), estudaram a viabilidade de produzir geopolímero ligante usando lodo de fosfato como substituição parcial de cinzas volantes e metacaulim e obtiveram resultados positivos, com aumentos significativos das propriedades mecânicas. Papa et al. (2018), investigaram a adição de um zeólito sintético comercial, aluminossilicatos cristalinos hidratados com estruturas tridimensionais, a uma matriz geopolimérica frente a sua capacidade de adsorção de CO₂, as caracterizações do composto revelaram este como um material promissor para aplicações na separação de gases e catálise. Spricigo (2017), objetivou a valorização de resíduos industriais, vidro plano moído e lodo de anodização de alumínio para síntese de geopolímero e após analisou os resultados obtidos com as composições geopoliméricas, verificou que é possível obter geopolímeros a partir destes resíduos.

Inúmeros estudos comprovaram as características dos geopolímeros sintetizados por meio de resíduos de cinza leve. Entre estes: Aumento da resistência à compressão conforme o acréscimo de temperaturas (LIVI, 2013); Elevada resistência à corrosão (OKEYE; DURGAPRASAD; SINGH, 2015); Potencial de emprego em situações que exijam rápida

liberação de elementos moldados devido ao seu ganho de resistência mais acelerado (SANTA et al., 2017); Promissora resistência ao fogo (DESHMUKH, 2017).

Segundo o Word Coal Institute (2015), o carvão mineral é um dos combustíveis fósseis mais acessíveis na natureza, cerca de 892 bilhões de toneladas. Visando-se o aumento no consumo de energia a cada ano, estima-se que o carvão mineral deve continuar sendo explorado e consumido durante as próximas décadas (SANTA et al., 2017). Fernández-Jiménez et al. (2005) verificaram que até 2010 foram geradas cerca de 800 megatoneladas de resíduos de cinza, sendo que somente cerca de 25% foram reaproveitadas.

Buscando aumentar o número de evidências acerca da utilização de resíduos de cinza leve para síntese de geopolímeros, o presente trabalho tem como objetivo geral determinar a eficiência do geopolímero sintetizado por meio de resíduos de cinza leve, submetendo-o a altas temperaturas, podendo ser este um estudo viável para reaproveitamento de resíduos, redução de impactos ambientais e ainda, desenvolvimento de novos produtos. Ao final espera-se contribuir com dados de referência para o meio técnico.

Materiais e métodos

O procedimento experimental foi desenvolvido visando avaliar as propriedades das pastas geopoliméricas produzidas à base do resíduo de cinza leve por meio de um planejamento experimental de misturas. As principais etapas do procedimento experimental adotado neste trabalho encontram-se no fluxograma da Figura 1.

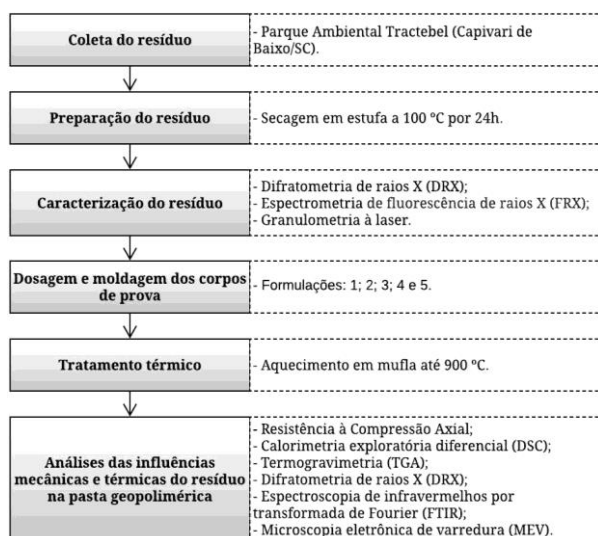


Figura 1. Fluxograma das etapas do trabalho.

Para verificar a influência do resíduo de cinza leve proveniente do processo de queima do carvão mineral, foram produzidas as pastas com o resíduo em substituição ao metacaulim da pasta geopolimérica convencional.

O resíduo foi coletado no Complexo Jorge Lacerda, localizado no município de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina. Após, foi seco em estufa de secagem, modelo 400 – 9D, com capacidade de 300°C a uma temperatura constante de 105 a 110 °C por 24 h para retirada da umidade.

De acordo com Fernández-Jiménez, Palomo e Criado (2004), para a produção de geopolímeros as partículas do resíduo usado em substituição ao metacaulim devem ter preferencialmente partículas com diâmetro inferior a 45 µm. Portanto, por meio do ensaio de granulometria a laser, em um granulômetro a laser Cilas 1064, foi verificado o tamanho das partículas do resíduo, que apresentaram diâmetro médio de 14,30 µm, dispensando-se assim o processo de moagem para ajustagem do tamanho das mesmas.

A Tabela 1 apresenta a composição química do resíduo de cinza leve utilizado na pesquisa. A caracterização foi realizada por meio do ensaio de Espectrometria de Florescência de Raios X (FRX), em um espectrômetro de fluorescência de raios X e de absorção atômica marca Philips, modelo PW 2400, por dispersão de comprimento de onda. Por se tratar do mesmo resíduo usado por Santa et al. (2017), nesta pesquisa foram utilizados os resultados da análise química feita pelos autores.

Tabela 1. Análise química do resíduo (Fonte: Santa et al., 2017)

Elemento	Quantidade (%)
SiO ₂	58,7
Al ₂ O ₃	26,8
Fe ₂ O ₃	4,97
K ₂ O	3,41
CaO	1,49
TiO ₂	1,28
MgO	0,65
Na ₂ O	0,44
P ₂ O ₅	0,12
Perda fogo	1,54

Por meio desta análise química pode-se verificar que a cinza possui altas proporções de SiO₂ e de Al₂O₃, com razão em massa de 2,19. Davidovits et al. (2008) especifica que a razão SiO₂ Al₂O₃⁻¹ em massa de cinza volante deve preferencialmente estar na faixa de 2 a 3,5 para a produção de geopolímero.

Por meio da Figura 2 é possível verificar o resultado da análise mineralógica do resíduo realizada por difração de raio X. O ensaio foi realizado em um aparelho de reflexão Shimadzu Lab X, modelo XRD 6000, operado a 25 kV e 25 mA, com radiação de CuK α a 2° min⁻¹ e ângulo de varredura 2 θ de 3 a 80°. A identificação dos picos foi realizada através do software Match Result. Por meio deste pode-se evidenciar o amorfismo da amostra em 2 θ =20-35° e ainda inclusões cristalinas de mulita e quartzo conforme denominado na Tabela 2.

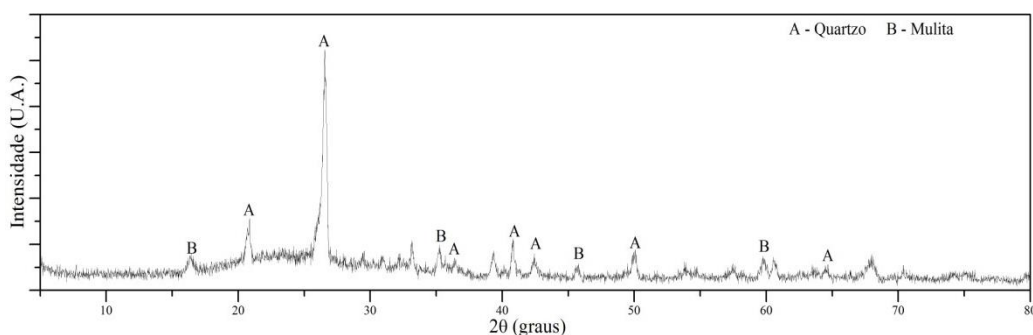


Figura 2. Difratoograma da cinza leve.

Tabela 2. Fases cristalinas identificadas na análise mineralógica.

Denominação	Mineral	Código JCPDS	Fórmula química
A	Quartzo	46-1045	Al ₆ Si ₂ O ₁₃
B	Mulita	15-0776	SiO ₂

Após caracterização do resíduo, foi desenvolvido um planejamento experimental de misturas afim de otimizar o número de formulações utilizadas na pesquisa. Desse modo, foram elaboradas 5 formulações diferentes e para cada uma destas foram moldados 16 corpos de prova cilíndricos de dimensões de 2,5 x 5 cm, conforme exposto na Tabela 3.

Tabela 3. Planejamento experimental de misturas em percentual em massa.

Formulações	NaOH	Na ₂ SiO ₃	Cinza leve
1	20	20	60
2	27,5	20	52,5
3	20	27,5	52,5
4	27,5	27,5	45
5	23,75	23,75	52,5

Como ativadores alcalinos optou-se pela utilização do hidróxido de sódio (NaOH) em micro pérolas, com 97% de pureza, adquirido na Neon Comercial Ltda, combinado ao silicato de sódio (Na₂SiO₃), com relação entre os óxidos SiO₂Na₂O⁻¹ de 3,20, adquirido na Manchester Química do Brasil Ltda.

A Tabela 4 apresenta as proporções molares obtidas para cada formulação por meio do planejamento experimental de misturas.

Tabela 4. Proporções molares das formulações.

Formulações	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3^{-1}$	$\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}^{-1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}^{-1}$	$\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}^{-1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}^{-1}$
1	3,89	4,47	1,15	1,82	0,47	
2	3,92	2,95	0,75	1,41	0,36	
3	3,99	3,94	0,99	1,32	0,33	
4	4,04	2,57	0,64	1,03	0,25	
5	3,95	3,38	0,85	1,36	0,34	

Para preparação da pasta geopolimérica foi utilizada uma solução aquosa de 10 mol L^{-1} de hidróxido de sódio (NOVAIS et al, 2016; NATH, MAITRA E KUMAR, 2016), dissolvido em água deionizada com o auxílio de um agitador magnético para se obter uma solução homogênea de aspecto viscoso e transparente. Segundo Spricigo (2017) a utilização de água deionizada na solução evita a inserção de outros íons metálicos na reação, que poderiam influenciar no resultado obtido.

Após a preparação da solução fez-se necessário o monitoramento da temperatura por meio de um termômetro digital, para que a mistura da solução ativadora com o resíduo acontecesse a uma temperatura máxima de 45°C . Pinto (2004) explica que por trata-se de um processo exotérmico a homogeneização da mistura antes do resfriamento do ativador pode acabar por desenvolver o aumento da temperatura por atrito e acelerar o endurecimento da pasta. Quando controlada a temperatura da solução, foi efetuada a mistura entre a solução ativadora e o silicato de sódio ainda com o auxílio de um agitador magnético, por um período pré determinado de 5 min. Após, foi então realizada a mistura final da solução com o resíduo, por meio de um agitador mecânico, pelo mesmo período pré-determinado de 5 min.

Em sequência, as formulações foram colocadas nos moldes plásticos dos corpos de prova e vibradas manualmente. O processo retirou as bolhas presentes na pasta, afim de deixá-las homogêneas (CHENG et al., 2003).

Após a moldagem, os corpos de provas foram curados em estufa a uma temperatura constante de 40°C até a idade de 28 dias. Pelisser et al. (2013) afirmam que a cura às temperaturas de 40, 60 e 80°C não afeta significativamente a resistência mecânica dos materiais.

Afim de caracterizar as pastas produzida, as formulações foram ensaiadas à compressão axial segundo a NBR 7215 (ABNT,1997) em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC DL 10000, com velocidade de deformação de 1 mm min^{-1} . Após o ensaio mecânico todos os corpos de prova foram moídos em moinho excêntrico (Servitech CT-242) com bolas de alta alumina e peneirados em malha de abertura $75 \mu\text{m}$, sendo o material passante das

misturas, preparado para os ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Os ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA) foram realizados entre 20 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e sob atmosfera de ar sintético em um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter. Os ensaios de Difração de Raios X (DRX) foram realizados no mesmo aparelho e com as mesmas especificações utilizados para a caracterização mineralógica do resíduo. Os ensaios de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) foram realizados em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo Irapinity-1S com intervalo de 4000 a 550 cm⁻¹. E os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO MA10 com aumento de 100x.

Resultados e discussões

Ao final do tempo de cura, metade dos corpos de prova de cada formulação foram submetidos ao aumento da temperatura em um forno de aquecimento a uma taxa de 3°C min⁻¹ conforme as recomendações da RILEM TC129-MHT (2000) apud SILVA (2009) até à temperatura de 900 °C onde então manteve-se o patamar por um período de 30 minutos. Após, iniciou-se o processo de resfriamento da mufla, onde está permaneceu fechada por 24 h para o resfriamento natural das amostras.

Em sequência, os corpos de prova foram ensaiados à compressão axial. Utilizou-se também do Teste de Tukey para comparação das médias em relação às variáveis utilizadas. A análise foi realizada por meio do software Paieontological Statistics (PAST), versão 3.21.

Das misturas apresentadas na Tabela 3, apenas exemplares das formulações 1, 3 e 5 foram rompidos, cujos resultados obtidos para a Resistência à Compressão Axial são mostrados na Figura 3, sendo que cada um dos valores apresentados no gráfico foi obtido por meio das médias das resistências de 4 corpos de prova, que foram filtrados dentre as 8 amostras disponíveis para cada formulação e temperatura conforme estabelecido pela normativa do ensaio. A integridade das demais misturas foi comprometida em decorrência de problemas de fissuração na formulação 2 que rompeu-se durante o processo de retificação das superfícies e de endurecimento insuficiente na formulação 4.

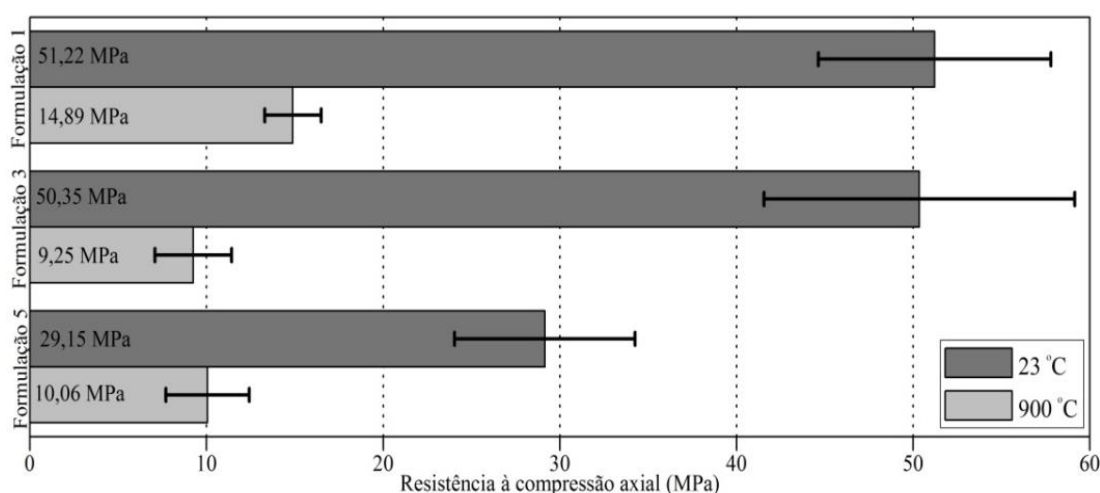


Figura 3. Resistência à compressão axial das amostras.

A análise estatística de variância (ANOVA) das resistências obtidas por meio do referido ensaio indicou variação estatisticamente significativa entre as diferentes misturas e temperaturas.

Por intermédio do teste de Tukey afirma-se que há diferença estatisticamente significativa da formulação 5 com relação às formulações 1 e 3, que não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre si à temperatura de 23 °C, fato este que pode ter sido ocasionado pelas concentrações mais altas de NaOH e da solução de silicato presentes na formulação 5 em relação às demais que foram ensaiadas, conforme apresentado na Tabela 3. Segundo Reddy et al. (2011) concentrações mais baixas de NaOH levam a menor lixiviação do material fonte; no entanto a alta concentração de NaOH pode ter levado a mistura a um processo de cura mais acelerado, resultando em menos tempo para a lixiviação dos aluminossilicatos do material fonte, o que por sua vez pode ter resultado em mais partículas não reagidas e à redução da resistência à compressão. Cheng e Chiu (2003) afirmam que a solução de silicato quando em excesso prejudica a evaporação de água e a formação estrutural do geopolímero, levando-o também à diminuição da resistência à compressão.

Quanto às misturas submetidas ao aumento da temperatura, estas mostraram-se com diferença estatisticamente significativa da formulação 1 com relação às formulações 3 e 5, que não apresentaram diferença estatisticamente significativa entre elas. Pelisser et al. (2013) afirmam que o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^{-1}$ leva a uma redução do início da densificação, o que pode justificar a resistência estatisticamente superior da mistura 1, visto que essa possui menor relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^{-1}$ em comparação às demais.

Por intermédio do teste de Tukey pode-se observar que existe diferença estatisticamente significativa entre todas as formulações com relação as duas diferentes temperaturas, sendo que ocorreu uma perda de resistência significativa com o aumento da temperatura, observando-se os resultados mostrados na Figura 3. Pelisser et al. (2013) observaram em sua pesquisa que após exposição do material geopolimérico à temperatura de aproximadamente 1000 °C ocorre a reorganização estrutural da rede de aluminossilicatos que contribui para a formação de uma nova estrutura que exhibe resistência à compressão comparável à das amostras não expostas. Isto deve-se ao fato de que a temperatura elevada leva o material ao processo de densificação semelhante a uma sinterização viscosa, onde a rede em gel amolece e os espaços interpartículas entram em colapso promovendo a suavização das regiões da rede e a então formação de estrutura vítrea após arrefecimento. Porém, primeiramente a contração da rede leva a reação à retração severa das amostras a uma temperatura de 800 °C, sendo esta inferior à referida temperatura de ganho de resistência. No entanto, para o início da densificação por sinterização viscosa faz-se necessário o desenvolvimento de uma quantidade suficiente de aluminossilicato fundido, para formação do material vítreo e então ganho de resistência (DUXSON et al., 2005). Com isso concluiu-se que a perda de resistência deu-se pelo fato de que na temperatura de 900 °C, a qual os corpos de prova foram expostos, ocorreu apenas retração da rede de silicato, processo antecedente ao ganho de resistência que aconteceria supostamente a temperaturas superiores a 1000 °C (SUN et al., 2013; BERNAL et al., 2011).

Após o ensaio mecânico todos os corpos de prova foram moídos em moinho excêntrico (Servitech CT-242) com bolas de alta alumina e peneirados em malha de abertura 75 µm, sendo o material passante das misturas, preparado para os ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Com exceção da formulação 4, que não pode ser preparada para os referidos ensaios em função de seu insuficiente endurecimento já mencionado anteriormente, que acabou por impossibilitar sua moagem.

Na Figura 4 são apresentados os resultados dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA). Estas análises foram realizadas entre 20 e 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e sob atmosfera de ar sintético em um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter.

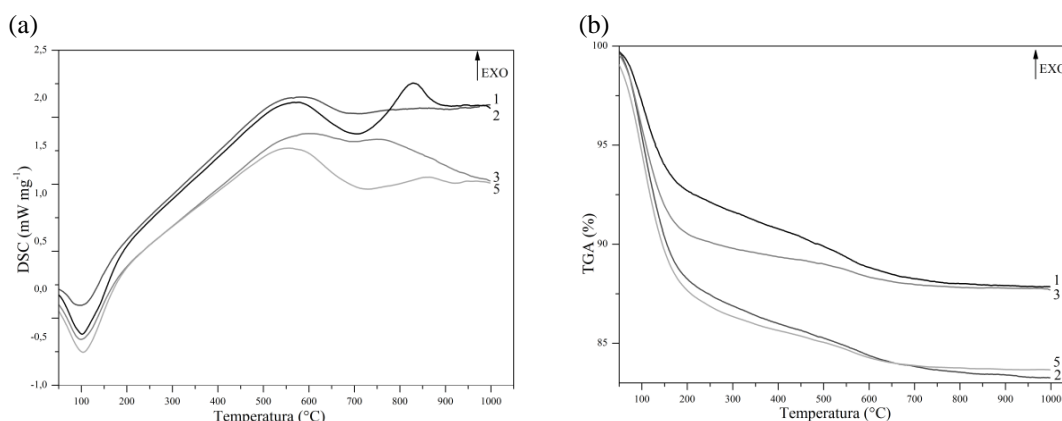


Figura 4. Análises térmicas: (a) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), (b) Termogravimetria (TGA).

A análise térmica das misturas mostrou uma perda de massa significativa das mesmas entre 20 e 200°C com variação de 13 a 17%, sendo que os geopolímeros apresentam maior parte de suas perdas de massa a temperaturas inferiores a 300°C devido à liberação da água da hidratação (SELMANI ET AL., 2017; DAVIDOVITS, 2015; BERNAL ET AL., 2011), explicando assim os picos endotérmicos a 100°C. Em sequência a análise apresentou picos também endotérmicos por volta de 700°C que indicaram a decomposição dos sulfatos presentes na cinza leve e dos hidróxidos que formam os geopolímeros (MARQUES, 2013). Com o aumento da temperatura houve um pico exotérmico nas formulações 1 e 5a aproximadamente 850°C, o que correlacionou-se à combustão do carbono residual da cinza leve (SANTA, 2012). Este efeito pode estar relacionado ao fato de as referidas formulações apresentarem maior percentual de resíduo, fonte de carbono, que as demais. As misturas estabilizaram à temperatura acima de 700°C.

Na Figura 5 são apresentados os resultados do ensaio de Difração de Raios X (DRX). O ensaio foi realizado no mesmo aparelho e com as mesmas especificações utilizados para a caracterização mineralógica do resíduo (Figura 2). A denominação dos picos encontra-se na Tabela 2 junto das fórmulas químicas e do código JCPDS usado para identificação dos mesmos.

Por meio do difratograma foi possível observar as transformações estruturais e reconhecer os picos que ocorreram após a ativação alcalina, cura e exposição ao aumento da temperatura das formulações. Os picos cristalinos após o processo de geopolimerização continuaram semelhantes aos do resíduo, que teve seu difratograma apresentado na Figura 2.

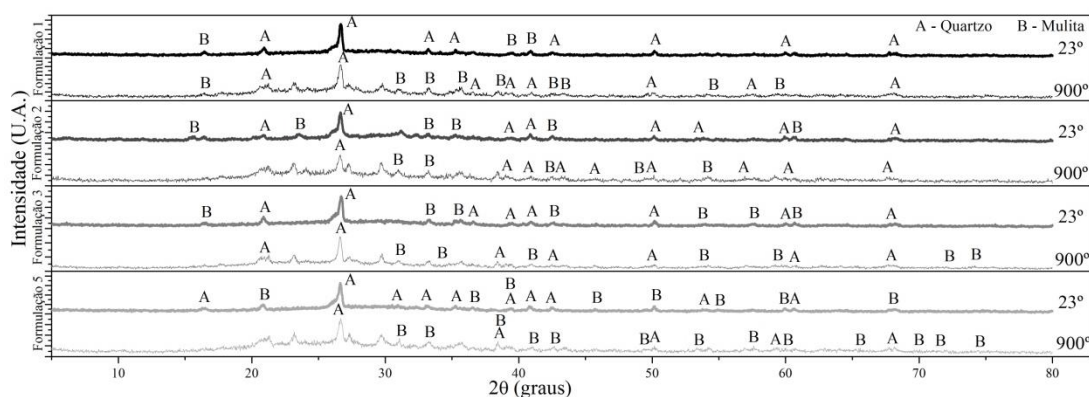


Figura 5. Difratoograma das formulações a 23 e 900 °C.

Nas regiões próximas aos valores 2θ entre 25 e 30° identificou-se a presença de região amorfa em todas as misturas. Segundo Provis et al. (2005), o aparecimento desta região ocorre se houver processo de geopolimerização, independente das condições de cura e síntese ou da escolha da matéria-prima. Foram identificadas também diferenças na posição e altura dos picos cristalinos entre o material de origem e o geopolímero sintetizado, o que evidencia a transformação do silicato de alumínio que se encontrava em parte cristalino, em geopolímero amorfo (AL-ZBOON; AL-HARAHSEH E HANI, 2011).

Segundo Yun-Ming et al. (2016), o amplo halo amorfo correspondente aos aluminossilicatos amorfos que constituem a fase ligante da matriz geopolimérica, contribuem para a resistência dos geopolímeros. Lizcano et al. (2012) afirmam que o ângulo central do halo depende da relação Si/Al^{-1} e que o aumento desta relação reduz o mesmo.

As formulações submetidas ao incremento da temperatura mantiveram as mesmas fases cristalinas do resíduo e dos geopolímeros mantidos à temperatura ambiente. Fernández-Jiménez et al. (2010) referem-se a esse fato como uma indicação de que as fases foram pouco afetadas pelo processo de ativação e/ou exposição dos mesmos a altas temperaturas. No entanto pode-se observar que os picos aparecem menores e mais dispersos (SANTA et al., 2013). Constatou-se também a diminuição da intensidade do halo característico dos geopolímeros, nas amostras submetidos ao aumento da temperatura, para 2θ entre aproximadamente 28 e 30°, resultados semelhantes a estes foram encontrados por Fernández-Jiménez et al (2010).

Na Figura 6 são apresentados os resultados do ensaio de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). O ensaio foi realizado em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo Irtaffinity-1S com intervalo de 4000 a 550 cm^{-1} .

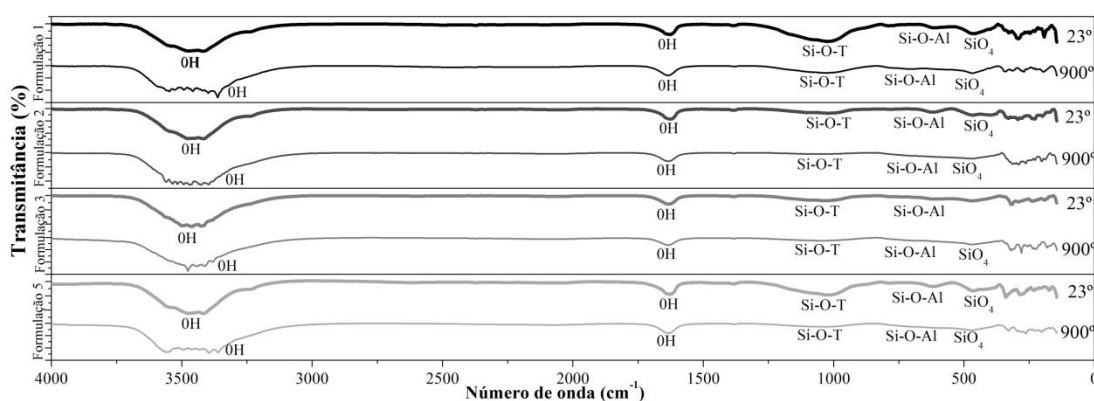


Figura 6. Espectro de FTIR das formulações a 23 e 900°C.

Por meio dos espectros identificou-se que as bandas com maior intensidade são encontradas por volta de 1000 cm^{-1} , sendo estas correspondentes a alongamentos assimétricos de ligações Si-O-T onde T refere-se a Si ou Al tetraédrico, sendo esta também uma banda característica da geopolimerização (DAVIDOVITS, 2015; CUERVO et al., 2011 apud SPRICIGO, 2017). Vassalo (2013) afirma que independente do material amorfo, estes picos em torno de 1000 cm^{-1} são característicos da presença de grande quantidade de material cristalino, e que o deslocamento da banda é característico também da formação de zeólitas com precursores de aluminossilicatos desordenados.

Continuando a análise da figura citada, notou-se uma banda próxima a 1600 cm^{-1} , Rovnaník (2010) e Paiva (2008) afirmam que esta refere-se ao H_2O adsorvido, que indica a cura incompleta das formulações (SPRICIGO, 2017). Observou-se também as bandas largas em torno de 3500 cm^{-1} , as quais são atribuídas à vibração de alongamento do grupo O-H e que indicam a existência de ligações fracas de H_2O concentradas na superfície ou retidas nas cavidades da estrutura (GABRIEL, 2018).

As bandas presentes entre $600\text{ e }470\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às vibrações dos tetraedros de sílica e alumina (VASSALO, 2013). Paiva (2008) afirma que as bandas observadas próximas a 600 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento Si-O-Al. Já as bandas em torno de 470 cm^{-1} correspondem ao tetraedro de sílica (PAIVA, 2008; MARINHO, 2004). Hounsi et al. (2012) apud Palomo (2005) correlacionam as bandas de tetraedro de sílica (SiO_4) observadas nos geopolímeros sintetizados com as ligações de Si-O do quartzo.

Quando comparadas as formulações mantidas à temperatura ambiente e as submetidas ao aumento da temperatura perceberam-se diferenças mínimas entre as intensidades das

bandas em torno de 1250 e 450 cm^{-1} , o que sugere que as cadeias moleculares mais fortes não foram afetadas após a submissão das formulações à alta temperatura (SUN et al., 2013).

Na Figura 7 são apresentadas as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O ensaio foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO MA10 com aumento de 100x.

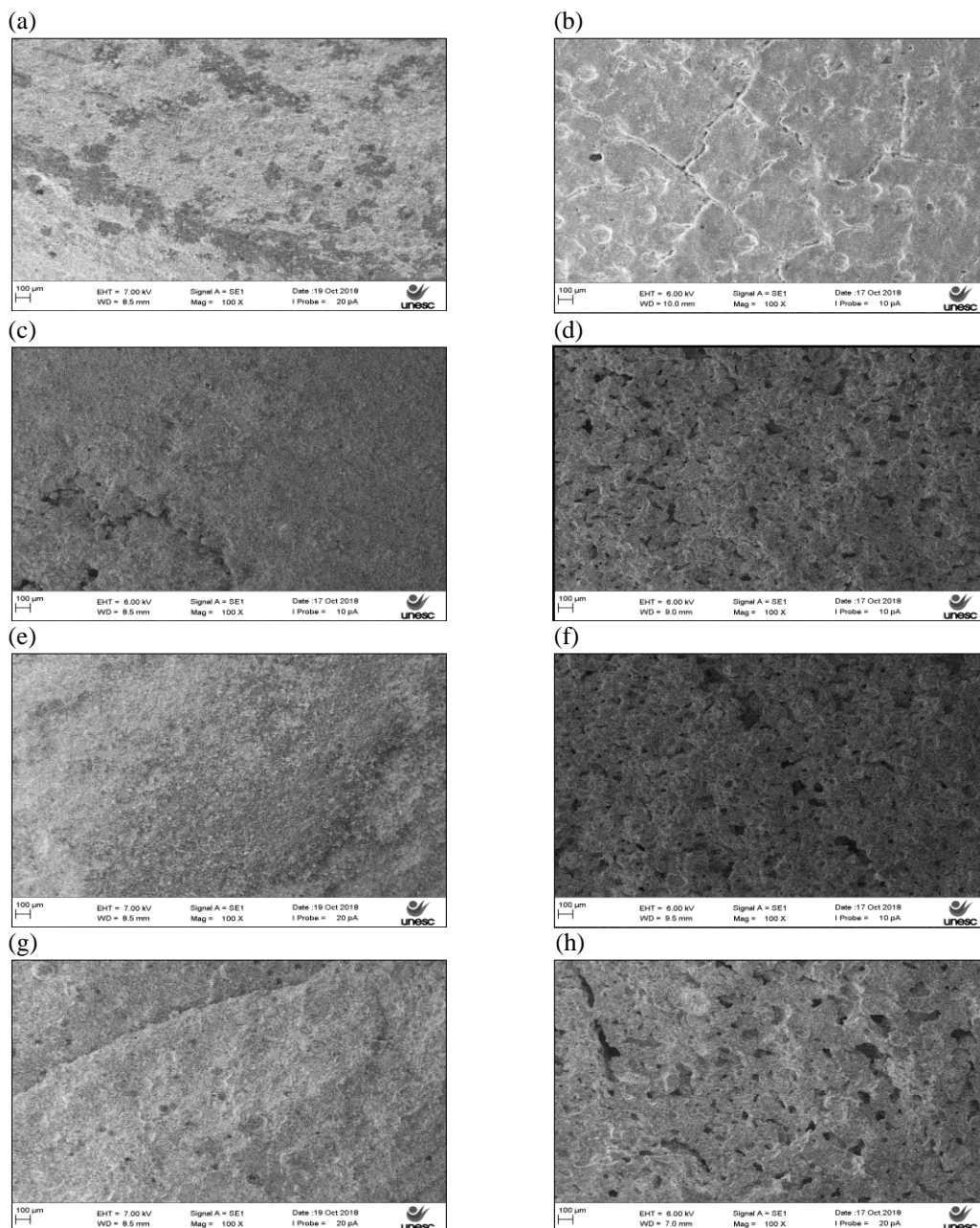


Figura 7. Microscopia eletrônica: (a) e (b) Formulação 1, (c) e (d) Formulação 2, (e) e (f) Formulação 3, (g) e (h) Formulação 5, à temperatura ambiente e após aumento de temperatura, respectivamente.

Na Figura 7 pôde-se observar as superfícies fraturadas no ensaio de compressão dos geopolímeros. Por meio destas constatou-se que as formulações mantidas à temperatura

ambiente exibem satisfatória densificação, não havendo presença significativa de partículas soltas, e de porosidade, o que revela uma boa constituição (DUXSON, 2005). Estas características explicam as elevadas resistências mecânicas obtidas, conforme exposto anteriormente na Figura 3. A presença de poros, mesmo que em menor número, foi associada à evaporação da água proveniente dos ativadores alcalinos (SPRICIGO, 2017). Segundo Olivia et al. (2008), geopolímeros sintetizados com cinzas possuem em sua microestrutura partículas ocas que não reagem em sua totalidade ao serem ativadas e acabam por formar poros na matriz geopolimérica, que devem ser controlados a fim de manter-se a durabilidade do material, que fica suscetível à entrada de água por capilaridade, absorção ou sorvidade na presença destes.

Na formulação 5 nota-se uma porosidade consideravelmente superior à das demais formulações, que foi associada à redução da resistência mecânica da mesma com relação às demais, mesmo esta tendo apresentado uma densificação na estrutura. Vassalo (2013), ao fazer uma análise comparativa em seu estudo verificou que à medida que é elevada a molaridade do ativador, a formação das esferas de morfologia bem definida, características de um tipo de zeólita, é intensificada gradativamente, explicando assim a maior porosidade apresentada pela formulação 5, que possui ativadores em maior molaridade em sua constituição.

Quanto à microestrutura das formulações submetidas ao aumento da temperatura, observou-se uma redução das fissuras na superfície polida, embora as que subsistiram sejam maiores que as presentes na microestrutura das não submetidas. Duxton et al. (2006) apontaram que a redução no número de fissuras da microestrutura está relacionada a um nível significativo de relaxamento térmico e cicatrização de pequenas fissuras, que relaciona-se com aumento da resistência após exposição térmica. Sun et al. (2013) constataram em sua pesquisa que após aquecimento a 1000°C a microestrutura dos geopolímeros sintetizados mostrou-se mais lisa e compacta implicando em aumento da resistência mecânica. Com isso concluiu-se, conforme já constatado na análise do ensaio de resistência à compressão axial, que a temperatura à qual os geopolímeros sintetizados neste trabalho foram submetidos não foi suficiente para cicatrização das fissuras e compactação destas, que seriam o fator responsável pelo ganho de resistência mecânica dos mesmos.

Conclusões

Neste trabalho foram obtidas composições geopoliméricas utilizando um planejamento experimental de misturas. As variáveis no processo de síntese dos geopolímeros foram: o resíduo de cinza leve, a solução de hidróxido de sódio 10 mol L^{-1} e o silicato de sódio.

Ao analisar estatisticamente os resultados do ensaio de Resistência à Compressão Axial percebe-se que a concentração de hidróxido de sódio (NaOH) e a temperatura à qual os corpos de prova foram expostos são as variáveis que mais influenciaram nas propriedades dos geopolímeros produzidos. Os resultados indicam que concentrações molares acima das utilizadas nas formulações 1 e 2 não são tão promissoras para síntese geopolimérica quanto as citadas. Indicam também que o tratamento térmico das formulações deve ultrapassar a temperatura de 900° utilizada neste trabalho, visto que conforme verificado em literaturas, a temperaturas superiores a 1000°C ocorre a formação de uma nova estrutura geopolimérica que exibe resistência mecânica comparável à de amostras não expostas.

A análise mineralógica realizada mostra um material com alta cristalinidade e evidencia a presença de picos e halos característicos de geopolímeros, o que comprova o processo de geopolimerização das formulações propostas. Já as formulações submetidas ao aumento da temperatura mantiveram suas fases cristalinas, porém menos intensas e mais dispersas.

Os espectros de FTIR foram comparados a outras pesquisas semelhantes na literatura. A comparação realizada mostrou a ligação de Si-O-T em todas as formulações obtidas à temperatura ambiente e submetidas ao aumento da temperatura, o que comprova mais uma vez a formação dos geopolímeros. Os espectros mostram também diferenças mínimas entre as bandas e as intensidades das mesmas nos geopolímeros submetidos ao aumento da temperatura, o que sugere que as cadeias moleculares mais fortes não foram afetadas.

Realizou-se por fim um estudo comparativo por microscopia eletrônica nas formulações expostas e não expostas ao aumento da temperatura, que indicou que os geopolímeros produzidos apresentaram estrutura uniforme, com baixa porosidade e poucas fissuras com exceção da formulação 5, onde observa-se uma porosidade consideravelmente superior, diretamente relacionada à alta concentração de hidróxido de sódio já constatada. As

formulações submetidas ao aumento da temperatura apresentam redução de parte das fissuras na superfície polida e aumento das subsistentes, o que relaciona-se ao relaxamento térmico e cicatrização das fissuras dos geopolímeros quando aquecidos a temperaturas superiores a 1000°C conforme já mencionando anteriormente no ensaio de resistência mecânica.

Por fim, após analisar todos os resultados obtidos com as formulações geopoliméricas, verificou-se que os geopolímeros sintetizados apresentaram-se como uma alternativa viável para suprir a demanda na área cimentícia, sendo uma alternativa para os resíduos oriundos da queima do carvão mineral.

Como sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Analisar o comportamento mecânico e microestrutural de geopolímeros de cinza leve após expostos a temperaturas superiores a 1000 °C;
- ✓ Trabalhar com outras concentrações de hidróxido de sódio, buscando identificar possíveis melhoras nas propriedades do geopolímeros;
- ✓ Trabalhar com maiores percentuais de cinza leve nas misturas dos geopolímeros, afim de reduzir o custo de obtenção dos mesmos.

Referências bibliográficas

AL-ZBOON, K., AL-HARAHSEH, M. S., HANI, F.B.. Fly AshBased Geopolymer for Pb Removal From Aqueous Solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, p. 414–421, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**:Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

BERNAL, S. A.; RODRÍGUEZ, E. D.; GUTIÉRREZ, R. Mejía de; GORDILLO, M.; PROVIS, J. L. Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 16, p. 5477, Apr 2011.

CESARI, V. F. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio**. 2015. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

CHENG, T. W.; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. **Minerals Engineering**, vl.16, p.205-210, 2003.

DESHMUKH, K.; PARSAI, R.; ANSHUL, A.; SINGH, A.;BHARADWAJ, P.; GUPTA, R.; MISHRA, D. Studies on fly ash based geopolymeric material for coating on mild steel by

paint brush technique. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.75, n.1, p. 139-144, jun. 2017.

DAVIDOVITS, J., Geopolymer Chemistry and Applications, Institut Geopolymere, France: Saint-Quentin, 584 p., 2008.

DAVIDOVITS, J.; IZQUIERDO M.; QUEROL, X.; ANTENNUCI, D.; HENK, N.; BUTSELAAR-ORTHLIEB, V.; FERNÁNDEZ-PEREIRA C.; LUNA, Y. **Geo-Pol Cimento Geopolimérico**, 2008. Disponível em: <<http://www.geopolymer.com.br/PDF/GEOASH.pdf>>. Acesso em: 01 nov. 2018.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer Chemistry and applications**. 4. ed. França. Institut Géopolymère, 2015. 623 p.

DUXSON P.; PROVIS J. L.; LUKEY G.C.; MALLICOAT S. W.; KRIVEN W. M.; DEVENTER J. S. J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, p. 47–58, nov. 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PASTOR, J. Y.; MARTÍN, A.; PALOMO, A. High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, jun. 2010.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: a Descriptive Model. **Cement And Concrete Research**, Madrid, p.1204-1209, 2004.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator. **Cement And Concrete Research**, Madrid, p.1204-1209, 2005.

GABRIEL, A. S. V.; GODINHO, D. S. S.; BERNARDIN, A. M. **Estudo da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no comportamento mecânico de geopolímeros a base de caulim**. 2018, 19 f. Artigo (Graduação) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018.

HARTMANN, E. A. **Argamassa geopolimérica utilizando pó de alumínio como agente formador de poros**. 2016. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Graduação em Engenharia de Infraestrutura, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville.

LIVI, C. N. **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio**. 2013. 193 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

LIZCANO, M.; KIM, H. S.; BASU, S.; RADOVIC, M. Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 2607-2616, mar. 2012.

MARINHO, E.P. **Desenvolvimento de Pastas Geopoliméricas para Cimentação de Poços de Petróleo**, 139f. Tese (Doutorado) - Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

MARQUES, J. I. S. **Geopolimerização de cinzas e dregs da indústria de pasta de papel**. 2013, 127 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro, 2013.

MOUKANNAA, S.; LOUTOU, M.; BENZAAZOUA, M.; VITOLA L.; ALAMI J.; HAKKOU, R. Recycling of phosphate mine tailings for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, Marrocos, Canadá and Latvia, v.185, n.1, p.891-903, 2018.

NATH, S.K., MAITRA, S., MUKHERJEE, S., KUMAR, S. Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, p.758-765, 2016.

NOVAIS, RUI M.; ASCENSÃO G.; SEABRA M.P.; LABRINCHA J.A. Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. **Waste Management**, Aveiro, v.52, n.1, p.245-255, 2016.

OKOEY, F.N.; DURGAPRASAD, J.; SINGH, N.B. Mechanical properties of alkali activated flyash/Kaolin based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, Noida, v.98, n.1, p.685-691, 2015.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H.. **Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete**. Conference on Construction and Building Technology International, 2008.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A.; LEONELLI, C.; PALOMO, A.; CHINDAPRASART, P. **Handbook of Alkali activated Cements, Mortars and Concretes**. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering: Number 54, 2015.

PELISSER, F.; MICHEL, M. D.; GUERRINO, E. L.; MENDER, M. H. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, 2013, vol 49, p. 547-553, maio./ago.2013.

PAIVA, M. D. M.. **Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor**. 2008. 174 f. Tese (Doutorado) - Programa de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

PAPA, E.; MEDRI, V.; AMARI, S.; MANAUD, J.; BENITO, P.; VACCARI, A.; LANDI, E. Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization. **Journal of Cleaner Production**, 2018, vol. 171, p. 76-84, jan. 2018.

PINTO, A. T. **Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulino**. 2004. Dissertação (Doutorado), Universidade do Minho, Portugal.

PROVIS, L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER J.S.J.. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. **Chem. Mater**, 2005, v. 17, p. 3075-3085.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, S. J. **Geopolymers structure, processing, properties and industrial applications**. Washington, EUA, 2009. CRC Press, 2009. p. 453.

REDDY, D.; EDOUARD, J.; SOBHAN, K.; RAJPATHAK, S. **Durability of reinforced fly ash-based geopolymer concrete in the marine environment.** In: proceedings of 36th conference on our world in concrete and structures, Singapore. [S.l.: s.n.], 2011. v. 10.

ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 7, p. 1176–1183, 2010.

SANTA, R. A. B. S.; GONÇALVES, C. S.; MOREIRA, J. C.; MATSINHE, J. V.; MIRAGLIA, G. L.; PRATES, P. B.; SOARES, C.; RIELLA, H. G. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 5, 2017, Criciúma.

SANTA, R. A. B. S.; BERNARDIN, A. M.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C. Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 302-307, out. 2013.

SANTA R. A. A. B. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel.** 2012, 135 f. Dissertação (Pós-graduação) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SPRICIGO, L. P. **Valorização de resíduos de vidro plano e de anodização de alumínio para síntese de geopolímero.** 2017. 162 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma.

SILVA, Daiane dos Santos da. **Propriedades mecânicas residuais após incêndio de concretos usados na construção civil na grande Florianópolis.** 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Área de concentração: Estruturas – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SELMANI, S. SDIRI, A. BOUAZIZ, S. JOUSSEIN, E. ROSSIGNOL, S. **Effects of metakaolin addition on geopolymer prepared from natural kaolinitic clay,** In Applied Clay Science, Volume 146, 2017.

SUN, Z.; CUI, H. AN, H.; TAO, D.; XU, Y.; ZHAI, J.; LI, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. **Construction and Building Materials, Tucson**, v.49, p.281-287, 2013.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado.** 2013, 103 f. Dissertação (Pós-graduação) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; AL BAKRI, M.; HUSSIN, K. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, p. 595-629, 2016.

ZHANG, L.; AHMARI, S.; ZHANG J. Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers. **Construction and Building Materials, Tucson**, v.26, n.9, p.3773-3781, 2011.